



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1267

ANNO: 2014

A P P U N T I

STUDENTE: Tosti

MATERIA: Chimica Preparazione Orale, Prof.Armandi

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

SCHEMI CHIMICA

Proprietà Materia:

- FISICHE:** la sostanza le presenta di per sé: MASSA, DUREZZA, STATO DI AGGREGAZ.
- CHIMICHE:** la sostanza le presenta interagendo con altre sostanze: INFIAMMABILITÀ, COMBUSTIBILITÀ, REATTIVITÀ con ACIDI

TRASFORMAZIONI MATERIA:

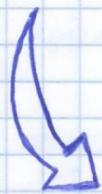
- FISICHE:** non modificano la composizione: solidificaz. H₂O
- CHIMICHE:** una sostanza si trasforma in un'altra sostanza

- **Proprietà intensive:** non dipendono dall'entità del campione P, T, D
- **Proprietà estensive:** dipendono dall'entità del campione M, V

STATI DI AGGREGAZIONE:

- SOLIDO
- LIQUIDO
- GASSOSO

ENERGIA: energia di un corpo = $E_p + E_c$, in trasformazioni varia sempre l'energia
↳ inoltre: sostanze ricche di energia tendono a reagire per diventare più stabili.



4 SISTEMI DI ENERGIA:

- 1) GRAVITAZIONALE
- 2) DUE MASSE COLLEGATE A MOCCA
- 3) SEPARAZIONE DI CARICHE
- 4) COMBUSTIONE (AUTO)

METODO SCIENTIFICO: OSSERVAZIONE → hp → Esperimento^{1°} → modello → Esperimento^{2°}

Elementi → sostanze pure costituite da atomi con medesimo numero atomico Z.

- nome proprio
- caratteristiche proprie
- ISOTOPi = ELEMENTI con Z uguale e A (p+n) ≠ a causa della variazione del numero di neutroni

MOLECOLE → UNITÀ STRUTTURALE INDIPENDENTE COSTITUITA DA 2 O PIÙ ATOMI LEGATI CHIMICAMENTE.

IONI → ATOMO può perdere o acquisire e⁻

- ↳ N.B. non si perdono né acquisiscono p⁺
- ↳ AVVIENE solo in reazioni nucleari

CATIONE (perde e⁻)
ANIONE (acquista e⁻)

Scoperta e⁻ e proprietà:

RAGGI CATHODICI DI THOMSON:

in un tubo di vetro viene fatto il vuoto e vengono inseriti degli elettrodi metallici collegati ad un generatore di differenza di potenziale. GENERATORE ACCESO: raggio da catodo a anodo incide sulla superficie terminale del tubo, rivestita con un materiale in grado di emettere luce se colpito dal raggio.

↳ I RAGGI CATHODICI: costituiti da particelle cariche negativamente che prendono il nome di **elettroni**, il cui rapporto massa/carica è $-1,76 \cdot 10^8 \text{ C/g}$

↳ Risultato: **≠ DA DALTON** L'ATOMO NON È INDIVISIBILE

ESPERIMENTO MILLIKAN:

in una particolare struttura nebulizzata alcune gocce d'olio, alcune cariche attraversano un foro nella piastra +, vengono emanati raggi X che determinano emissione di e⁻ dalle molecole di gas, questi vengono catturati dalle gocce. le placche elettriche cariche influenzano il moto delle gocce, l'oscillatore cronometro il moto della goccia e regola il C.E.

↳ Quindi: il moto della goccia dipende dalle variazioni del C.E. e dalla carica totale che essa porta.

↳ **Conclusione:** la carica tot delle gocce poteva essere un multiplo secondo un intero della carica dell'e⁻.

carica e⁻: $-1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

SCOPERTA NUCLEO ATOMICO

ATOMO THOMSON

PIENO
SFERICO
DIFFUSI ⊕ in cui sono immersi gli e⁻

ATOMO RUTHERFORD (1911)

studia l'effetto dell'impatto di particelle α su lamine d'oro

α⁺ → 99% passano
→ alcune deviate leggermente
→ 1 su 2000 respinta

Conclusione: - l'atomo è prevalentemente vuoto
- Vi è la carica + concentrata in un punto ovvero IL NUCLEO (composto da protoni)

Problema: gli e⁻ come fanno a perdere energia e collassare sul nucleo



- gli e⁻ si muovono su orbite circolari attorno al nucleo

modello planetario

IONOSSIDI Ione positivo del metallo + Ione ossidrilico : es: $\text{Ba}(\text{OH})$
OSSIACIDI Ossidrilici + H_2O es: H_2SO_4
PEROSSIDI MAI con i non metalli, ossigeno (-1), es: H_2O_2
(perossido di idrogeno) → Acque ossigenate

IONACIDI: non METALLO + H_2 es: HCl → Dissociazione: es: Al^{3-} Anioni (ione allorini)
IONURI: METALLO + H es: NaH → Rissociazione: es: Cu^+ cationi (ione nauos)
(anche per i cationi)

→ se H^+ non si stacca totalmente rimangono ioni acidi es: $(\text{HCO}_3)^-$ ione bicarbonato

SALI composti tra cationi e anioni es: Na_3PO_4 neutro
 Na_2HPO_4 acido

SALI doppi: solitamente unione di 2 sali semplici aventi Anione comune
(Parzialmente viceversa) - catione diverso

IONATI: composti contenenti H_2O in proporzioni ben definite
L' H_2O viene scritta dopo le molecole separate da un punto.
es: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Pentahidrato solfato di rame II pentaidrato)

NUMERI CAS (CHEMICAL ABSTRACT SERVICE) tre sequenze di numeri separate da un trattino, l'ultima è la cifra identificativa

CODICI E: additivi alimentari a livello europeo autorizzati

MOLE quantità di sostanza di un sistema che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi di 12g di carbonio ^{12}C
↳ corrisponde a una quantità in grammi di una sostanza pari al peso atomico

NUMERO DI AVOGADRO $6,022 \cdot 10^{23}$ ⇒ stima del numero di atomi in 12g di C^{12}

MASSA MOLE: massa di una mole espressa in (g/mol)

MASSE
1) **ISOTOPICA:** massa isotopo
2) **ATOMICA:** media delle masse degli isotopi di un elemento
3) **MOLECOLARE:** somma delle masse atomiche degli atomi di un elemento

MODELLO ATOMICO DI BOHR

POSTULATI:

- 1) L'elettrone descrive orbite circolari attorno al nucleo
- 2) L'elettrone si muove su stati stazionari detti orbite caratterizzate da un valore di energia.
- 3) L'e⁻ imadria energia solo se passa da un orbita a un'altra.
↳ SPIEGA LE RIGHE spettrali che si generano quando l'e⁻ cambia orbita
↳ orbita con energia minore è lo stato fondamentale

LIMITI:

- valido solo per idrogeno e idrogenoidi
- non esistono orbite fisse

CONCLUSIONI TEORIA QUANTISTICA

→ l'energia ha dunque natura sia particellare che ondulatoria.

DE BROGLIE:

→ afferma che la materia ha natura ondulatoria

le particelle ad una certa velocità e con una certa massa hanno la lunghezza d'onda di De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$



ELETTRONE COME ONDA: se si comporta come tale deve dare diffrazione se la distanza tra 2 fessure è della sua $\lambda \rightarrow$ AVVIENE!

1927

Davison e Germer osservano figure di interferenza in seguito alla diffrazione di un fascio di e⁻ su un cristallo di nichel
↳ confermano Hp de Broglie

HEISENBERG - PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE -

Non è possibile determinare contemporaneamente posizione e velocità di una particella.

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

↳ incertezza posizione ↳ incertezza velocità

SCHRÖDINGER

scrive una equazione che considera l'elettrone come onda

↳ equazione risolvibile totalmente solo per H

→ DESCRIVE AMPIEZZA IN FUNZIONE DI SPAZIO E TEMPO

↳ per l'e⁻ solo dello spazio

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0$$

permette di calcolare i livelli energetici di H

funzione d'onda

ψ^2

PAULI - Principio Esclusione -

in un dato atomo non possono coesistere $2e^-$ con i 4 numeri quantici =, quindi a parità di n, l, m avranno spin antiparallelo

ENERGIA ORBITALE

FAATTORI che la influenzano

- **Effetto carica nucleare**: quelle più elevate abbassano l'energia dell'orbitale aumentando le attrazioni NUCLEO- e^-

- **Effetto repulsioni interelettroniche**:

- elettroni ADDIZIONALI nello stesso ORBITALE innalza energia orbitale mediante repulsioni interelettroniche
- elettroni ADDIZIONALI negli orbitali interni schermano gli e^- ESTERNI più EFFICACEMENTE DI QUANTO NON FACCIAMO GLI e^- PRESENTI nello stesso sottolivello.

CONICA NUCLEARE EFFICACE

$$Z_{\text{EFF}} = Z - S$$

Z = n ATOMICO

S = costante di schermo calcolabile sommando

$2n^2$ numero massimo di e^- per ogni livello valido fino al 7° livello

- 0, e^- elettroni in livelli di energia superiori
- 0,25 elettroni nello stesso livello
- 0,25 e^- di tipo s o p nell'orbitale sottostante
- 1 e^- di tipo d o f nell'orbitale sottostante

PRINCIPIO AUFBAU

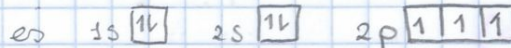
LA CONFIGURAZIONE elettronica fondamentale di un elemento viene realizzata inserendo 1 a 1 gli e^- negli orbitali di energia via via crescente.

REGOLA DI HUND - PRINCIPIO DI MASSIMA MOLTEPLICITA' -

Per gli elementi successivi al BORO nella TAVOLA periodica

↳ Quando vengono occupati **ORBITALI DEGENERI** gli e^- si dispongono in modo da occupare il MAX numero di orbitali per minimizzare la repulsione tra elettroni.

↳ LA CONFIGURAZIONE DI MINIMA ENERGIA di un atomo è quella che presenta il maggior numero di e^- A SPIN paralleli



CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE DI IONI MONOATOMICI

ANIONI: seguono AUFBAU

CATIONI: non sempre l'atomo perde l' e^- aggiunto per ultimo perciò: DALLA CONFIGURAZIONE elettronica dell'atomo neutro si tolgono gli e^- necessari incominciando da quelli con $n >$ e a parità $l >$.

LEGAME IONICO

trasferimento di e^- da un elemento bassa energia di ionizzazione (METALLO) ad un elemento che accetta facilmente e^- (NON METALLO) formando un composto ionico solido.

↳ RISULTATO: SOLIDO IONICO → formato grazie alla liberazione di energia reticolare

ENERGIA RETICOLARE → energia liberata nella formazione di una mole di un solido ionico a partire dagli ioni isolati allo stato gassoso (negativa)

$$E = k \frac{Q^+ Q^-}{r}$$

carica catione carica anione

↳ distanza tra ioni

energia per separare completamente una mole di solido ionico (POSITIVA)

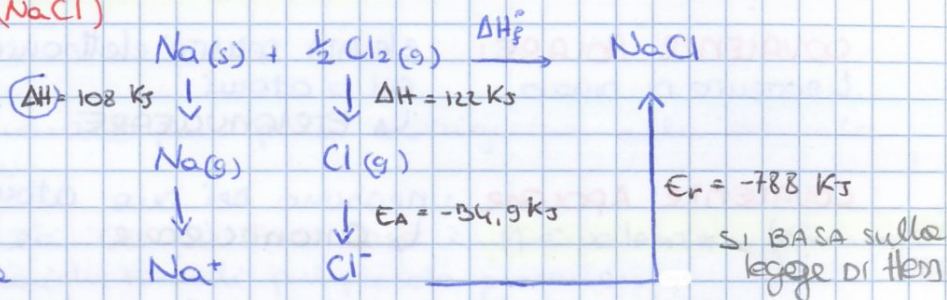
PERCENTUALE DI IONICITÀ:

IN BASE ALLA DIFFERENZA DI ELETTRONEGATIVITÀ

$$I = 100 \times \left(1 - e^{-\frac{(X_A - X_B)^2}{4}} \right)$$

↳ > 60% ionico
↳ ≤ 60% diventa covalente

CICLO DI BORN-HABER (NaCl)



ΔH : entalpia: grandezza che misura quanta energia è scambiata con l'ambiente in una reazione.

LEGAME COVALENTE

CONDIVISIONE DI UNA COPPIA DI e^- tra 2 atomi, per raggiungere le config. più stabile.

↳ PUO' ESSERE ANCHE DOPIO O TRIPLO
↳ ORDINE LEGAME = doppietti condivisi

ENERGIA DI LEGAME: energia necessario per vincere le forze attrattive tra nuclei LEGATI e ELETTRONI CONDIVISI

↳ sempre positivo (processo endotermico)
↳ nella formazione di legami, negativa (esotermico)

leg singolo < leg doppio < leg triplo
molte aureole se atomi ≠

↳ AUMENTA: con molteplicità

FORZA DI LEGAME: ↳ DIMINUISCO:

- N° di coppie solitarie su atomi contigui
- con l'aumento del RAGGIO ATOMICO

STRUTTURE DI LEWIS

- NON Danno info sulla geometria
- H un solo legame
- gli altri elementi danno tanti legami quanti e servono per l'ottetto
- negli Ossiacidi, NON retallo posizione centrale
- molecole poliatomiche al centro Atomo meno elettroneg

RISONANZA: molecole con doppi legami adiacenti. (simbolo: \longleftrightarrow)

↳ le varie possibili strutture sono dette **FORMULE LIMITE**

↳ **REALE FORMULA**: **IBRIDO DI RISONANZA**, presenta la delocaliz. del doppio legame su tutte le strutture.

↳ delocalizzazione → riduce le repulsioni stabilizz. dando la molecola



ORDINE DI LEGAME

O.L. = COPPIE e^- (meno della delocaliz.) → coinvolte nel legame
LEGAMI ATOMO - ATOMO (opp delocal)

es: Ozono $O_3 = \frac{3}{2}$

Una formula di risonanza può però somigliare alle formula reale più delle altre

↳ si utilizza perciò la **CONICA FORMALE**: $n e^-$ valenza - (e^- non cono + $\frac{1}{2} e^-$)
- cariche formali più piccole preferibili
- NO! cariche simili su atomi adiacenti
- carica formale + negativa deve risiedere sull'atomo più elettronegativo

NUMERO STERICO: Numero coppie solitarie di A + n ATOMI legati a A

↳ utile per le ibridazioni **NS**

ECCEZIONI REGOLA OTTETTO

I) **MOLECOLE ELETTRO DEFICIENTI**: Be o B come atomo centrale
↳ meno di 8 e^- attorno all'atomo considerato

PERCHE': Alogeni molto più elettronegativi di Be o B

COME RAGGIUNGONO L'OTTETTO: con la formazione di legami addizionali

II) **MOLECOLE CON NUMERO DISPONDI e^-** : Radicali liberi contengono un e^- che le rende estremamente reattivi

DOVE RISIENE L' e^- SPAIATO: si usano le cariche formali

NOTA BENE: i radicali reagiscono tra loro ad eccezione del radicalo di azoto che rimane spaiato

I doppietti solitari respingono i gruppi di legame più fortemente 18
↳ RISULTATO → MOLECOLE SCHIACCIATE

DEVIAZIONI: coppia solit- coppia solit → coppia solit- coppia legame → coppia legame- coppia legame

TEORIA VB (DEL LEGAME DI VALENZA - (VALENCE BOARD))

SI FONDA SUI LIMITI DELLA VSEPR:

- non VA bene per la geometria delle molecole con più di 2 atomi centrali
- non dice niente sulle interazioni tra orbitali atomici
- non SPIEGA LE PROPRIETA' MAGNETICHE

↓
Porta ad altre 2 teorie tra loro complementari → VB e TEORIA ORBITALI MOLECOLARI

PRINCIPIO FONDAMENTALE VB: si forma un legame covalente quando gli orbitali atomici di 2 atomi si sovrappongono e sono occupati da una coppia di e⁻ con più alta probabilità di essere localizzate tra i nuclei

- 1) Per il principio di esclusione di Pauli, 2 e⁻ avranno spin antiparallelo → da cui: nella zona di max sovrapposizione degli orbitali ci sono al max 2 e⁻ con spin antiparallelo
- 2) MAGGIORE E' LA sovrapposizione degli orbitali di legame, più forte e' il legame.

CONDIZIONI PER CUI SI FORMA IL LEGAME SONO

- 1) ORBITALI atomici per sovrapporsi devono avere energie simili
- 2) i 2 atomi devono contribuire con gli orbitali atomici che descrivono il solo
- 3) DIREZIONE DI MASSIMA sovrapposizione degli orbitali corrisponde alla DIREZIONE di legame

↳ **TEORIA VB CON LEGAMI MULTIPLI:**

1° LEGAME che si forma: σ → sovrapposizione orbitale FRONTALE
→ Giace sulle congiungente dei 2 nuclei
→ Particolarmente solido

2° ecc. LEGAME che si forma: π → sovrapposizione orbitale LATERALE
→ ⊥ alla congiungente i 2 nuclei
→ meno solido di σ

ORBITALI IBRIDI

con la sovrapposizione di s, p, d non e' possibile spiegare perché C forma 4 (quasi sempre) legami.

↳ SPIEGAZIONE: un elettrone di s viene promosso in p e si forma una specie C*



- 2) ψ^2 = Probabilità di trovare l'e⁻ in un determinato pt di spazio
- 3) ENERGIA ORBITALE = EN. necessaria per allontanare e⁻ dalla molecola
- 4) I VANI ORBITALI hanno forma rappresentabili con superfici lirate estese su tutta la molecola
- 5) DISTRIBUZIONE e⁻ secondo Aufbau

PRINCIPIO LCAO (Linear combination of Atomic Orbitals)

serve per trovare le funzioni d'onda associate agli orbitali molecolari
 ↳ esse si ottengono dalla combinazione lineare delle funzioni d'onda degli orbitali atomici corrispondenti

Le funzioni d'onda possono dare origine a:

INTERFERENZA COSTRUTTIVA

- OM LEGANTE
- Energia minore
- le ampiezze delle ψ_i sommano

INTERFERENZA DISTRUTTIVA

- OM ANTILEGANTE
- Energia maggiore
- le ampiezze delle ψ_i sottraggono

l'OM legante e' distribuito prevalentemente tra i 2 nuclei

l'OM antilegante ha un nodo tra i nuclei, l'energia dell'orbitale aumenta

↳ maggiore probabilità di trovare l'e⁻ tra i nuclei

↳ NODO = zona con probabilità di trovare e⁻ nulla

REGOLE COMBINAZIONE ORBITALI ATOMICI

- 1) ψ_A e ψ_B energie confrontabili
- 2) le nuvole di carica elettronica devono essere sovrapposte il più possibile
- 3) ψ_A e ψ_B stessa simmetria rispetto all'asse A-B

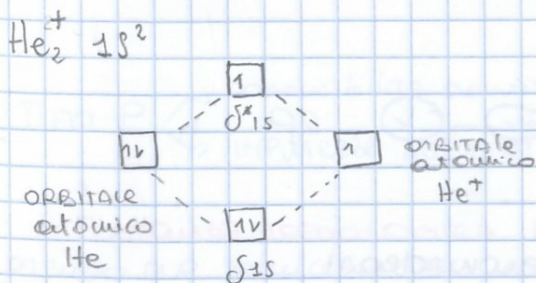
OM. σ densità elettronica distribuita in modo simmetrico intorno all'asse di lega

OM. π densità elettronica concentrata sopra e sotto l'asse internucleare

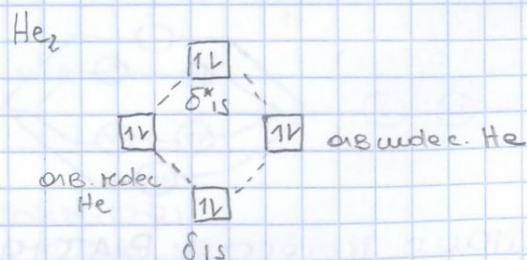
ORDINE DI LEGAME (per M.O.)

$$\frac{1}{2} [(n \text{ e}^- \text{ LEGANTI} - n \text{ e}^- \text{ ANTILEGANTI})]$$

> 0 specie molecolare + STABILE rispetto a qu' atomi isolati
 $= 0$ NON si forma la specie molecolare
 < 0 NON si forma la specie molecolare



$$O.L. = \frac{1}{2} (2 - 1) = \frac{1}{2}$$



$$O.L. = \frac{1}{2} (2 - 2) = 0 \text{ NON SI FORMA}$$

MODELLO HARE e^- → POTTA → TEORIA BANDE

Gli O.M. di energia minore sono occupati dagli e^- di valenza
 ↳ BANDA DI VALENZA

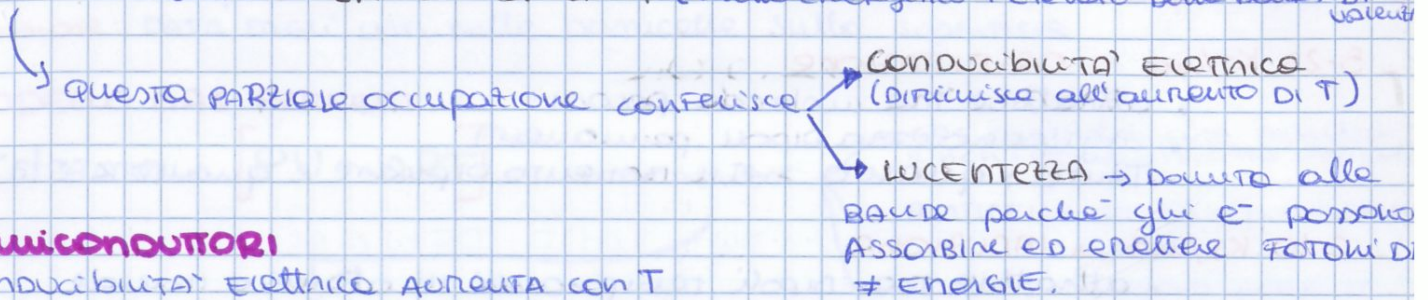
Gli O.M. vuoti a energia più elevata sono la BANDA DI CONDUZIONE

Dalla sovrapposizione di orbitali sp, d si trovano bande s, p, d , tra le quali possono esserci zone di separazione

↳ LACUNE DI ENERGIA

↳ Oppure le bande possono sovrapporsi

METALLI → è completamente occupata solo la metà inferiore dei livelli disponibili, il più alto livello energetico occupato si chiama LIVELLO DI FERMÌ (livello energetico + elevato della banda di valenza)



SEMICONDUCTORI

CONDUCEBILITA' ELETTRICA AUMENTA CON T

↳ 2 TIPI

INTRINSECI: es. Silicio cristallino, a T ambiente alcuni e^- sono nella banda di conduzione, e nella banda di valenza ci sono "BUCHI" carichi positivamente.
 ↳ la "BUCA" + "ragna" fino alla posizione di parente

ESTRINSECI: per aumentare l'efficacia della conduzione si esegue un "DOPPIAGGIO" del semiconduttore con elementi che abbiano un **elettrone in più** (DOPPIAGGIO DI TIPO N) o **elettrone in meno** (DOPPIAGGIO DI TIPO P)

TIPO N → promozione temporanea di 1 e^- con dispendio di energia
 ↳ CONDUCEBILITA' dovuta agli e^-
 ↳ IMPUREZZE DONATRICI

TIPO P → CONDUCEBILITA' dovuta alle buche
 ↳ IMPUREZZE ACCETTRICI

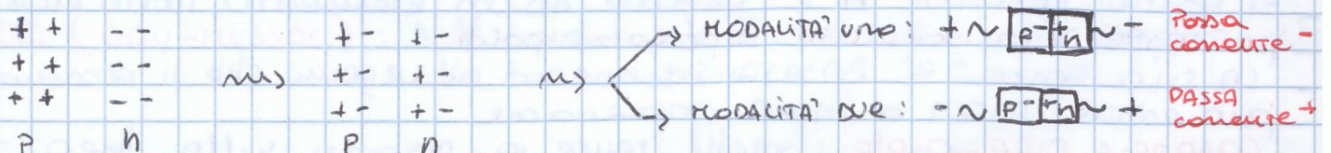
IMPORTANZA TECNOLOGICA DEI SEMICONDUCTORI

prevedo due semiconduttori uno di tipo P e uno N. neutri

↳ messi a contatto si crea un flusso di carica da n a p e viceversa

↳ si crea nella giunzione un eccesso di carica - in P e + in N → C. Elettrica

↳ Giunzione, si può collegare ad un generatore esterno secondo 2 modalità:



GHIACCIO - ($H_2O(s)$) SOLIDO MOLECOLARE

↳ grande potere solvente grazie alle "pulsanti" ed ai legami ed i protoni

- Perché il legame a H è più forte di un normale dipolo-dipolo, l' H_2O a T ambiente è liquida a differenza di molte molecole ad essa simili che sono a T ambiente gassose (NH_3, CH_4, \dots)

- H_2O inoltre allo stato solido ha (a differenza delle altre molecole) **densità** che allo stato liquido, questo porta al fatto che il ghiaccio galleggia ed il grafico dell' H_2O è particolare.

GAS

VOLUME: dipende da P e T

VISCOSITÀ: bassa, fluiscono nei tubi e fuoriescono da fori

DENSITÀ: bassa, al diminuire di T diminuisce V e aumenta D

Miscibilità: completa

Pressione: DATA DAGLI urti delle particelle sulle superficie

MODELLO GAS PERFETTI:

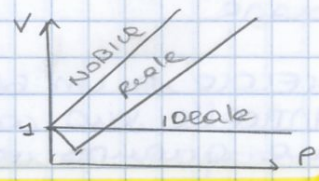
eq di stato: $[PV = nRT]$

assumendo:

- ↳ GAS completamente miscibili e non interagiscono tra loro
- ↳ PARTICELLE DI GAS puntiformi
- ↳ IL GAS si comporta come se fosse l'unico presente

se non avvenisse ciò
equazione di stato dei
GAS REALI

$$\left[\left(P + \alpha \frac{n^2}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = nRT \right]$$



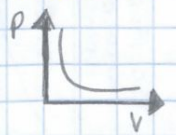
COEFF. NUMERICI SPECIFICI
≠ per ogni GAS

- ↳ aumento P a causa delle forze attrattive dipolo-dipolo
- ↳ diminuzione V

LE LEGGI:

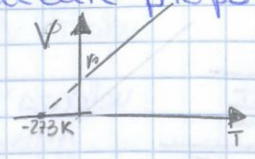
ISOTERMA (BOYLE): ad una certa T il volume occupato è inversamente proporzionale alla P

$$[P_1 V_1 = P_2 V_2]$$



ISOBARA (CHARLES): a P costante il V è direttamente proporzionale alla temperatura.

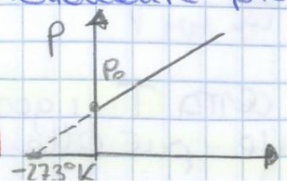
$$\left[\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \right]$$



↳ ne deriva che non si può raggiungere lo $0^\circ K$ perché il volume si annullerebbe

ISOCORA (GAY-LUSSAC): a V costante la P è direttamente proporzionale alla temperatura

$$\left[\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \right]$$



energia cinetica media = $\left[\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B \cdot T \right]$

energia cinetica = $\left[\frac{1}{2} m N a v^2 = \frac{3}{2} \frac{RT}{T_{2,314}} \right]$

Dimostrazione -
variazione totale della quantità di moto su una parete di un contenitore cubico di lato L è data da:

$$\Delta \text{quantità di moto} = \frac{1}{3} \frac{N m v_{media}^2}{e}$$

ma $\Delta \text{quantità di moto} = \text{forza applicata} \rightarrow e^2 P = \frac{1}{3} \frac{N m v_{media}^2}{e}$

$$\rightarrow VP = \frac{1}{3} N M v^2 \rightarrow v = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} \rightarrow VP = \frac{N k_B T}{V} = \frac{m R T}{M}$$

da cui si riprendono le 3 leggi:

Boyle: ad una T, le molecole urtano contro le pareti del recipiente da una origine a una P, interna.
Se P_{est} aumenta, diminuisce V, quindi diminuisce la distanza tra le particelle e le pareti.
Le molecole urtano quindi più frequentemente contro le pareti finché P_i = P_e
- Diminuisce all'aumentare di P.

Charles: T₂, P_{gas} = P_{est}, passando a T₂ > T₁, molecole si muovono più velocemente ed urtano contro le pareti più frequentemente con aumento P_{gas}, aumento quindi V_{gas}, le molecole urtano meno frequentemente finché P_{gas} = P_{est}
- Aumenta all'aumentare di T.

Dalton: ciascun gas riceve una frazione degli urti in relazione con la sua frazione molare.

Avogadro: ad una data T, una determinato n di moli di un gas origina P_{int} = P_{atm}, se aggiungo gas, aumento gli urti, P_{gas} cresce determina aumento di V, diminuzione urti finché P_{est} = P_{int}
- Aumenta con n.

Effusione: (GRAHAM) $V_{effusione}$ è inversamente proporzionale alla $\sqrt{\text{densità gas}}$

proceso per cui un gas qualunque da un recipiente grande e piccolo foro che consegue $V_{effusione} \propto \frac{1}{\sqrt{MM}}$

Diffusione: movimento di un GAS attraverso un altro gas (segue GRAH)

EQUILIBRIO LIQUIDO-GAS IN UN RECIPIENTE CHIUSO

- equilibrio dinamico

- P esercitata dal vapore sulle FASE LIQUIDA e' detta Pressione di Vapore

↳ se si perturba l'equilibrio il sistema reagisce per instaurare una nuova P vapore.

→ Aumentando T, aumenta V cinetica media, aumenta quindi P vapore

EQUAZIONE Clausius - Clapeyron calore latente di vaporizzazione o sublimazione

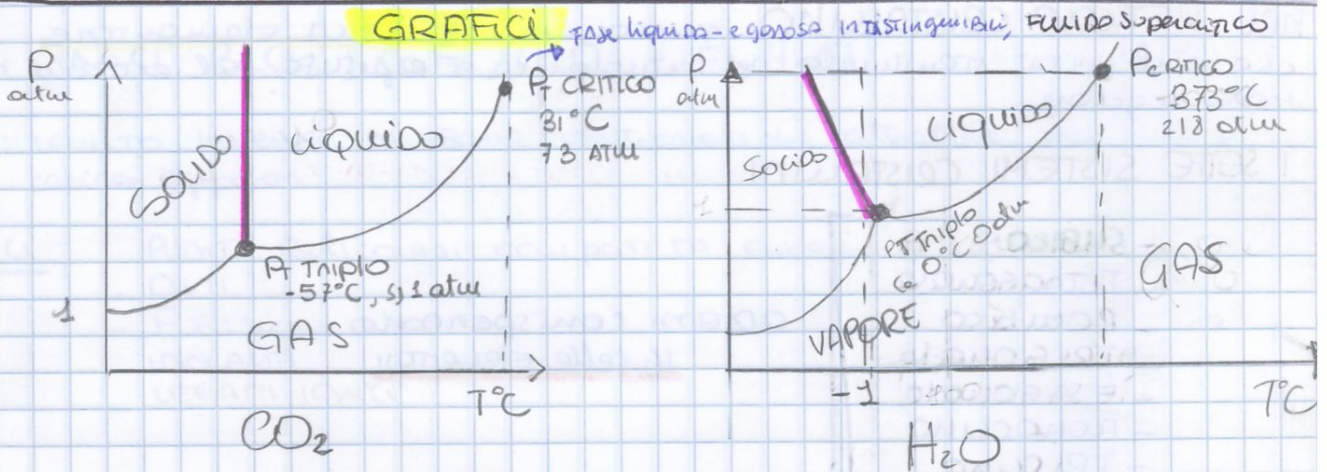
$$\left[\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

8,314

Tebollizione

e' la T a cui P vapore = P esterna, e rimane costante finche' tutte le molecole non sono evaporate

↳ T_{eb} ⇒ varia con l'altitudine, perché varia P esterna.



P_T TRIPLO: tre FASI IN EQUILIBRIO

P_T CRITICO: alle T > T_c non si può trasformare il vapore in liquido mediante compressione

- RETTA DELLE FUSIONI:**
- in H₂O si ha una **INVERSA** proporzionalità tra P e T perché per H₂O V_{stato solido} > V_{stato liquido}
 - in CO₂ si ha una **diretta** proporzionalità tra P e T perché per CO₂ V_{stato solido} < V_{stato liquido}

MOLTE a P atmosferica

- ↳ CO₂ solida (ghiaccio secco) sublima
- ↳ H₂O solida FONDE

LEGGE DI BRAGG:

RAGGI X → LA loro diffusione da parte di strutture cristalline, da origine e diffrazione secondo la legge di BRAGG

$$\text{Distanza EXTRA} = \frac{n\lambda}{\text{Numero intero}}$$

CLASSIFICAZIONE SOLIDI:

METALLICI: Li, Ag, Fe, Cu, Na...

SOLIDO: immerso in un mare di e^-

CRISTALLI: - Punti reticolari occupati da atomi metallici
- Malleabili
- Temperature di fusione con ampi ranghi
- conduttori
- LEGATI METALLICI

IONICI: NaCl, BaCl₂, CaF₂, CaO, LiF, HgCl...

SOLIDO: tenuto insieme da forze elettrostatiche attrattive tra ioni di carica opposta

CRISTALLI: - Punti reticolari occupati da anioni e cationi
- DURI
- P Fusione elevate
- ISOLANTI
- LEGATI IONICI

RETICOLARI/COVALENTI: C, Si, Diamante

CRISTALLI: - punti reticolari occupati da atomi
- DURI
- P e P₀ e P₀₀ elevate
- ISOLANTE
- LEGATI COVALENTI

MOLECOLARI: H₂O(s), CO₂, I₂, Xe, H₂, O₂, P₄ ecc...

CRISTALLI: - punti reticolari occupati da molecole
- TENERI
- BASSI pt di fusione
- ISOLANTI

SPONTANEITA' PROCESSO DI SOLUBILIZZAZIONE

$$[\Delta G = \Delta H - T\Delta S] \rightarrow \text{Energia libera di Gibbs}$$
$$[\Delta G = -RT \ln K]$$

ΔG = variazione energia libera

ΔH = variazione entalpia \rightarrow (calore scambiato a costante P)

ΔS = variazione entropia \rightarrow (misura del disordine molecolare GAS > LIQ > SOL)

$\Delta H < 0, \Delta S > 0$	$\Rightarrow \Delta G < 0$
$\Delta H < 0, \Delta S < 0$	$\Rightarrow \Delta G ?$
$\Delta H > 0, \Delta S > 0$	$\Rightarrow \Delta G ?$
$\Delta H > 0, \Delta S < 0$	$\Rightarrow \Delta G > 0$

SEMPRE SPONTANEO

FAVORITO a BASSE T

FAVORITO a ALTE T

MAI SPONTANEO

\hookrightarrow VA INVERTITA LA DIREZIONE

se $\Delta G = 0$ processo all'equilibrio

CALORI DI SOLUZIONE

Per sciogliere il soluto nel solvente Bisogna:

- Fornire energia per separare particelle soluto e solvente ΔH
- si libera EN. quando le particelle di soluto e solvente si mescolano $\Delta H < 0$

$$[\Delta H_{\text{soluz}} = \Delta H_{\text{soluto}} + \Delta H_{\text{solvente}} - \Delta H_{\text{mescolamento}}]$$

DISSOLUZIONE ELETTROLITI

- Gli elettroliti sono FORTI se dissociano TOTALMENTE
- Gli elettroliti sono DEBOLI se dissociano PARZIALMENTE

CALORI DI IDRATAZIONE

DISSOLUZIONE SOLIDO IONICO \rightarrow Gli ioni in soluzioni non sono ISOLATI ma CIRCONDATI da molecole di solvente.

$$[\Delta H_{\text{soluzione}} = \underbrace{\Delta H_{\text{particolar}}}_{\text{solubilit\`a}} + \Delta H_{\text{idratazione}}]$$

\hookrightarrow Processo di solvatazione, se solvente $\text{e H}_2\text{O}$ diventa un processo di idratazione

i calori di idratazione diminuiscono \downarrow

SIMILE SCIOLVE SIMILE

- \rightarrow composto APOLARE solubile in solvente APOLARE
- \rightarrow composto POLARE solubile in solvente POLARE

COLLOIDI: comportamento simile a soluzioni vere
 - INFASIS DISPERSA si mistano diioni coichi dello stesso segno presenti in soluzione
 le particelle colloidali si respingono quindi tra loro
 (TALI coiche possono essere neutralizzate aggiungendo un elettrolita
 ↳ in seguito le particelle colloidali si aggregano e sedimentano

TERMOCHIMICA

le variazioni di energia avvengono nel sistema

↳ Energia interna è la somma di E_p e E_c



il trasferimento di energia all'ambiente avviene in 2 modi

CALORE

si trasferisce per l'effetto della \neq di T

q

- ⊕ sistema acquista
- ⊖ sistema perde

LAVORO

energia coinvolta quando un oggetto viene spostato lungo una direzione sotto effetto di una forza

w

- ⊕ SUL SISTEMA
- ⊖ DAL SISTEMA

$$[W = P \cdot \Delta V]$$

↳ APERTO scambia energia + materia con Ambiente

↳ CHIUSO scambia solo energia con l'ambiente

↳ ISOLATO: non scambia niente

↳ ADIABATICO: scambia CALORE

I PRINCIPIO TERMOCHIMICO

E interna di un sistema è una funzione di stato, essa può essere convertita ma non creata, né distrutta

↳ E universo costante

$$[\Delta E = q + w]$$

$$[H = E + W \text{ entalpia}]$$

$$[\Delta H = \Delta E + \Delta W \text{ variaz entalpia}]$$

Flusso di calore entrante o uscente dal sistema a P costante

Flusso di calore entrante o uscente dal sistema a P costante

$$\Delta U = Q + L$$

isoterma $\Delta U = 0$, isobara $\Delta U = Q - p\Delta V$

isocora $\Delta U = Q$

$$\text{GAS IDEALE} \rightarrow [\Delta E = \Delta H - \frac{\Delta n RT}{L}]$$

L = n gas prodotti - n gas reagenti

esotermici ΔH e $\Delta E < 0$
 endotermici ΔH e $\Delta E > 0$

TRASFORMAZIONE SPONTANEA → IRREVERSIBILE → $\Delta G = \text{LAVORO max ottenibile}$
TRASFORMAZIONE NON SPONTANEA → REVERSIBILE → $\Delta G = \text{LAVORO min comp.}$

II PRINCIPIO TERMODINAMICO

Enunciato Kelvin: È impossibile realizzare una trasformazione in cui l'unico risultato è la trasformazione di calore in lavoro

Enunciato Clausius: È impossibile realizzare una trasformazione in cui si passi calore da un corpo a temperatura più bassa senza lavoro esterno.

↳ **Conseguenza**: $\Delta S > 0$ entropia dell'universo aumenta in un processo spontaneo e rimane invariata in uno non spontaneo

↳ considerando l'universo come un sist. in cui avvengono reazioni spontanee, ENTROPIA AUMENTA SEMPRE

ENTROPIA COME FUNZIONE DI PROBABILITÀ:

$$[S = k \ln W] \text{ Boltzmann}$$

k Boltzmann W numero microstati

↳ meno disordinato
↳ più disordinato

DEFINIZIONE QUANTITATIVA ENTROPIA:

$$\left[S = \frac{q_{rev}}{T} \right] \rightarrow \text{calore trasferito in modo reversibile}$$

III PRINCIPIO TERMODINAMICO → non è possibile raggiungere lo 0 assoluto

L'entropia di una sostanza perfettamente cristallina è 0 allo 0 assoluto (0°K).

VARIATIONE ENTROPIA nell'Ambiente: direttamente proporzionale a una variazione opposta di calore del sistema e inversamente proporzionale alla $T_{ambiente}$ prima del trasferimento di calore

$$\Delta S_{ambiente} = \frac{q_{amb}}{T} = - \frac{\Delta H_{sist}}{T}$$

EQUAZIONE ARRHENIUS

Mostra come la costante di velocità specifica, k , dipende in modo esponenziale dalla Temperatura

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

En attivazione \rightarrow quantità minima di energia richiesta per attivare una reazione

TEORIA DELLE COLLISIONI

Nella legge cinetica le concentrazioni sono moltiplicate, perché il n° di urti possibili è il prodotto del n° di particelle

\hookrightarrow nella reazione si forma necessariamente un complesso attivato

REAZ. ESOTERMICA \rightarrow Energia prodotti $<$ Energia reagenti

REAZ. ENDOTERMICA \rightarrow Energia reagenti $<$ Energia prodotti

URTI EFFICACI

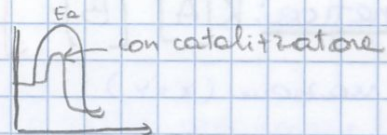
poiché avviene una reazione devono avvenire 3 cose

1. particelle si urtano
2. urtarsi con un suff. per rompere i legami
3. urtarsi nella giusta orientazione

LA VELOCITA' DI REAZIONE E' DETERMINATA DALLO STADIO PIU' LENTO

CATALIZZATORI

- \rightarrow Abbassano energia di attivazione
- \rightarrow Accelerano V diretta e V inversa
- \rightarrow catalizzatore Abbassa E_a , fornendo un \neq cammino alla reaz.
- \rightarrow NON si consuma



\hookrightarrow CATALISI ETEROGENA: Reag e cataliz in fasi \neq

- Sintesi Haber dell'azoto
- convertitore catalitico

CATALISI OMOGENEA: stessa fase

- catalisi acida
- catalisi basica

EQUILIBRIO CHIMICO

\rightarrow IRREVERSIBILE - tutti i reagenti si trasformano in prodotti
 \rightleftharpoons REVERSIBILE - NON " " " "

COSTANTE D'EQUILIBRIO

\hookrightarrow permette di sapere come saranno le $[]$ all'equilibrio (E' dinamico)

\checkmark
perché una volta raggiunto l'equilibrio le concentrazioni non variano più.

\hookrightarrow $V_{\text{DIRETTA}} = V_{\text{INVERSA}}$

- $\Delta G = 0$
- $[REAG] = [PRODOTTI]$

NOTA: $\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{reaz}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \rightarrow K = \text{costante Equil}$

$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \rightarrow P = \text{p.vapore equil}$

$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \rightarrow K = \text{costante di velocità}$

ACIDI E BASI

ACIDI

BASI

ARRHENIUS

SOSTANZA IN GRADO
DI LIBERARE IONI
 H_3O^+

SOSTANZA IN GRADO
DI LIBERARE IONI
 (OH^-)

BRONSTED
LOWRY

SOSTANZA IN GRADO
DI DONARE p^+

SOSTANZA IN GRADO
DI ACCETTARE p^+

LEWIS

SOSTANZA IN GRADO
DI ACCETTARE e^-

SOSTANZA IN GRADO
DI DONARE e^-

ACIDI FORTI:

HCl , H_2SO_4 , HBr , HClO_4 , HI , HBrO_4 ,
 HIO_4 , HNO_3 ,

↳ dissociano completamente in soluzione acquosa

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

trascurabile perché $V \gg$ degli altri
quindi le sue variaz. di concentrazione
è trascurabile

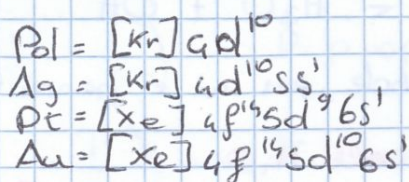
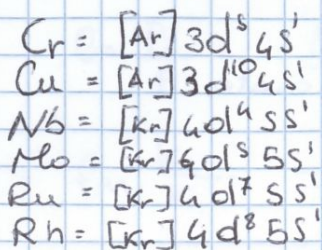
↳ Più grande è la K_a + l'acido è forte

- la forza dell'acido aumenta all'aumentare dell'elettronegatività
- la forza dell'acido aumenta con il N° di ossigeni

ACIDI POLIPROTICI

↳ dissociazioni successive, la K_a diminuisce, l'acido finale può non essere più un acido forte

ECCEZIONI RIEMPIIMENTO ORBITALI:



ELETTROCHIMICA

OSSIDAZIONE PER VIA CHIMICA → avviene per mezzo l'acquisto dei reagenti, con un trasferimento diretto degli e⁻ dalla specie che si ossida a quella che si riduce

↳ PUNTO DI VISTA DI CIRCUITO: CORTOCIRCUITO

OSSIDAZIONE PER VIA ELETTROCHIMICA → medesima reazione solo che gli e⁻ passano in un circuito esterno mediante il LAVORO UTILE

$$W = -\Delta G$$

ELETTRODI

- 1) Costituiti da un metallo immerso in una soluzione con cationi M^{n+} del metallo stesso → **elettrodo di 1^a specie**
- 2) Metallo ricoperto da un suo sale poco solubile e immerso in una soluzione di anioni di quel sale → **elettrodo di 2^a specie** es: $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$
- 3) Metallo inerte immerso in una soluzione contenente sia forme ossidate che ridotte di un elemento → **elettrodo di 3^a specie o elettrodo redox**
- 4) Ricchi di gas H_2 e sono di tipo $Pt/H_2/H^+$ → **elettrodo di 4^a specie**
es: $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$

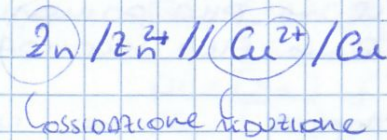
SETTO POROSO E PONTE SALINO

Setto poroso: membrana che divide una cella dall'altra, impedisce il mescolamento delle soluzioni ma lasciando passare gli ioni. A causa di questo passaggio si può formare una indesiderata differenza di potenziale nella giunzione, per evitare questo si usa il ponte salino. Costituito da un tubo piegato a U con estremità tappate da un setto poroso e contenente una soluzione elettrolitica saturo.

semicelle + colleg. Elettrici + setto poroso ⇒ cella elettrochimica

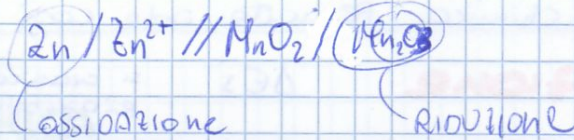
Pila di Daniell: zinco - rame

zinco anodico Zn in soluzione $ZnSO_4$ / catodico Cu in $CuSO_4$



Pila di Leclanché:

- primarie



- non ricaricabile

- problema: le concentrazioni in fase acquose tendono portarci a una diminuzione del voltaggio

Pila alcalina a secco:

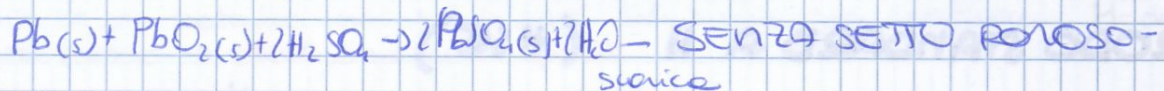


Accumulatore AL POMO

- più famosa ricaricabile (autocarichi)

anodo Pb

catodo Pb ricoperto di PbO_2 immerso in soluzione acida di H_2SO_4



applicando ai poli una tensione opposta, si invertono le reazioni e si ricarica

ione ossonio H_3O^+